

## Envejecimiento hidrotérmico en nanocompuestos epoxi/organoarcilla

A. Gómez, M.A. García del Cid, M.G. Prolongo, C. Salom, R.M. Masegosa

Depto. de Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio,  
Universidad Politécnica de Madrid, España.

### RESUMEN

Los nanocompuestos de matriz polimérica con organoarcillas como refuerzo han sido ampliamente estudiados como una vía en la mejora de las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera frente a gases y disolventes e inflamabilidad. La mejora de propiedades con la adición de una pequeña cantidad de refuerzo supone una ventaja añadida. En este trabajo se han preparado nanocompuestos basados en una matriz epoxi reforzada con dos organoarcillas, Cloisita 30B y Nanomer I.30E. Con el fin de mejorar la interfase matriz-refuerzo, también se han preparado nanocompuestos en los que las organoarcillas han sido previamente funcionalizadas mediante la adición de un agente silano que contiene grupos reactivos con la matriz. Se ha realizado el estudio de la absorción de agua de estos nanocompuestos a temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento, determinando gravimétricamente la cantidad de agua absorbida en función del tiempo. Los valores de los coeficientes de difusión,  $D$ , se han obtenido aplicando los modelos de difusión de Fick y Langmuir, siendo este último el que mejor reproduce el comportamiento experimental. Los nanocompuestos han sido caracterizados mediante difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido. Como resultado y de acuerdo con la bibliografía, se ha observado que la presencia de las organoarcillas disminuye el valor de  $D$  debido al camino tortuoso que ha de seguir el agua a través del nanocompuesto. Sin embargo, la presencia de grupos silano tiene efectos contrapuestos sobre el coeficiente de difusión dependiendo del nanocompuesto epoxi/organoarcilla considerado. La caracterización térmica de los nanocompuestos aporta información sobre la estructura heterogénea de las muestras envejecidas hidrotérmicamente.

**PALABRAS CLAVE:** Nanocompuesto, organoarcilla, coeficiente de difusión,  $T_g$ .

### 1. INTRODUCCIÓN

Los termoestables epoxídicos están presentes en numerosas aplicaciones, adquiriendo un papel muy importante en la fabricación de materiales compuestos y adhesivos estructurales [1]. Su estructura formada por una red tridimensional proporciona a los termoestables epoxídicos buenas propiedades mecánicas, baja contracción en el curado y resistencia a elevadas temperaturas hasta la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). También poseen buena resistencia a cizalla, gran capacidad de relleno de holguras y buena resistencia al ataque químico. Las resinas epoxi pueden ser reticuladas en un amplio rango de temperaturas y con diferente grado de reticulación. Los agentes de

curado utilizados son por lo general aminas alifáticas para el curado a temperatura ambiente, y aminas aromáticas para alta temperatura. Sin embargo presentan dos problemas, poseen un comportamiento frágil, lo que les hace poco resistentes a la propagación de grietas, teniendo que ser modificados para aumentar su tenacidad, y presentan una gran capacidad para absorber agua con el consiguiente deterioro de sus propiedades mecánicas. Ambos problemas han de ser tenidos en cuenta a la hora de utilizar este tipo de polímeros como materiales de altas prestaciones.

Los nanocompuestos epoxi/arcilla se obtienen por la dispersión homogénea de láminas de arcilla en el polímero. Se espera que las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera mejoren significativamente con respecto a las del polímero puro y a las de los compuestos convencionales con similar contenido de refuerzo, aunque no siempre se alcanzan estas expectativas. La montmorillonita, orgánicamente modificada mediante la inclusión de cationes alquilamonio en sus espacios interlaminares, es el silicato laminar más utilizado en la fabricación de nanocompuestos de matriz polimérica. Dicha modificación facilita la interacción con el monómero epoxi que se intercala con mayor facilidad en las galerías situadas entre las láminas de arcilla, provocando un aumento del espaciado interlaminar o incluso la exfoliación de las láminas de silicato. El grado de efectividad del nanorrefuerzo depende además de la interacción entre la matriz orgánica y el nanorrefuerzo inorgánico. Investigaciones recientes [2] demuestran que la adición de un agente silanizante, capaz de reaccionar con los grupos hidroxilos de la arcilla, y a su vez, con sustituyentes laterales reactivos con la matriz epoxídica, puede resultar eficaz para mejorar la interfase matriz-refuerzo.

En este trabajo se estudia el proceso de envejecimiento hidrotérmico de nanocompuestos de matriz epoxídica reforzados con C30B e I.30E. Se han preparado, además, muestras en las que el refuerzo ha sido tratado con un agente silano capaz de reaccionar con la matriz epoxídica. La estructura de los nanocompuestos se ha determinado mediante difracción de rayos X (DRX) y los valores de los coeficientes de difusión ( $D$ ) se han obtenido aplicando los modelos de Fick y Langmuir. Asimismo la caracterización térmica ha sido realizada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos serán analizados en función del tipo de nanorrefuerzo utilizado y del contenido de agente silano presente.

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

Se ha utilizado diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) bajo el nombre comercial de Araldit F como prepolímero epoxi y 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) como agente de curado. Las organoarcillas C30B e I.30E, empleadas como refuerzo, han sido suministradas por Southern Clay y Nanocor, respectivamente. Como agente silano modificador se ha empleado el [2-(3,4-epoxi ciclohexil) etil] trimetoxisilano suministrado por Sigma-Aldrich Chemical Co. (España).

### **2.2 Preparación de nanocompuestos**

Se prepararon nanocompuestos epoxi /C30B y epoxi/I.30E con una concentración de un 6% en peso de refuerzo respecto al total de muestra preparada. En ambos casos las mezclas DGEBA/arcilla se agitaron a 300 r.p.m. y 120°C durante 2 horas. Una vez

eliminadas las burbujas por agitación a 90°C durante 1h, se adicionó el agente de curado (DDM) en una cantidad estequiométrica respecto a los grupos epoxi, y se procedió al curado en estufa de acuerdo con el protocolo: 2 horas a 120°C y 1 hora a 180°C. Las muestras de epoxi no modificadas con organoarcillas se prepararon siguiendo el mismo protocolo descrito.

Los nanocompuestos silanizados epoxi/arcilla/2SIL y epoxi/arcilla/8SIL se prepararon añadiendo un 2% y un 8% en peso de silano respecto a la masa de arcilla, respectivamente. La reacción entre los grupos reactivos del silano y los grupos OH presentes en las láminas de arcilla se realizó a T=60°C durante 24h mediante la agitación de la mezcla formada por la arcilla, previamente hinchada en acetona, y la cantidad adecuada de silano en cada caso. La dispersión obtenida se agregó al prepolímero DGEBA, procediéndose a la evaporación completa de la acetona. A partir de aquí la adición del entrecruzante y el curado de las muestras se realizaron siguiendo el mismo protocolo descrito anteriormente.

### 2.3 Absorción de agua

El envejecimiento hidrotérmico de las probetas se realizó por inmersión en agua destilada a T=30°C hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento. Para cada sistema se testearon dos probetas, P1 y P2. El cambio de masa se determinó gravimétricamente en función del tiempo hasta pesada constante. La precisión en la pesada fue de  $\pm 0,5$  mg. El porcentaje de agua absorbida,  $M_t(\%)$ , respecto a la masa en seco de la probeta,  $M_0$ , se determinó mediante la expresión:  $M_t(\%) = \Delta M / M_0 \times 100$ , donde  $\Delta M = M_t - M_0$ , siendo  $M_t$  la masa de la probeta en cada instante.

### 2.4 Caracterización de nanocompuestos

La caracterización estructural de los nanocompuestos se realizó mediante DRX. En cada caso se obtuvo el valor de la distancia interlamilar,  $d_{001}$ , para cada sistema preparado. Los espectros de difracción se obtuvieron en modo de reflexión usando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO Alpha1 provisto de un detector ultrarrápido X'Celerator, con monocromador Ge111, utilizando radiación del Cu K $\alpha$ 1,  $\lambda = 0.15406$  nm, operando a 45 kV y 40mA.

La caracterización térmica se llevó a cabo por DSC en un equipo Mettler-Toledo modelo 822e. El instrumento se calibró con Indio y las medidas se realizaron a 10°C·min<sup>-1</sup> bajo atmósfera de nitrógeno. Se ha utilizado una microbalanza Sartorius M4 para pesar las muestras de 10-20 mg ( $\pm 0,01$  mg). La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se tomó en el punto medio del cambio de la capacidad calorífica.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

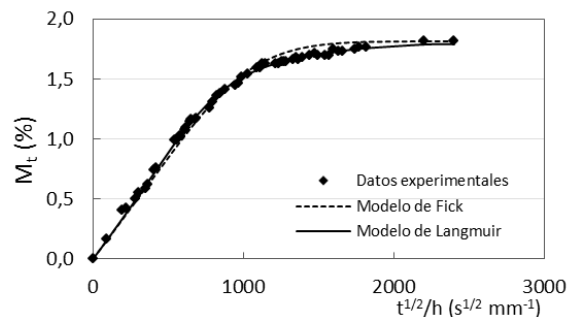
### 3.1 Estructura de los nanocompuestos

Todos los nanocompuestos preparados han sido caracterizados por DRX con el fin de conocer la apertura interlamilar alcanzada por el nanorrefuerzo,  $d_{001}$ . El grado de dispersión del nanorrefuerzo en la matriz guarda relación con el valor de  $d_{001}$ , ya que valores de  $d_{001} \sim 2-3$  nm corresponden a nanocompuestos con morfologías intercaladas y valores de  $d_{001}$  mayores a 5 nm se corresponden con morfologías exfoliadas [1]. Los difractogramas obtenidos muestran que en todos los nanocompuestos reforzados con

C30B las láminas de silicatos se encuentran preferentemente intercaladas con un valor de  $d_{001} \sim 3.5$  nm. Esta situación se mantiene inalterada en presencia de silano independientemente de la cantidad de éste añadida. Para el sistema epoxi/I.30E no se aprecia pico de difracción en el difractograma, por tanto su espaciado interlaminar es superior a 5 nm, lo que permite concluir que dicho nanocompuesto muestra una estructura preferentemente exfoliada. Sin embargo, al añadir el agente silano la distancia interlaminar disminuye hasta 3.6-3.8 nm, perdiendo el alto grado de dispersión antes alcanzado. Este hecho ha sido observado con anterioridad en sistemas similares [2] y ha sido atribuido a la presencia de anclajes químicos provocados por la reacción de un mismo silano con diferentes láminas de arcilla, lo que hace que permanezcan unidas impidiendo su dispersión.

### 3.2 Envejecimiento hidrotérmico

A modo de ejemplo la Figura 1 muestra la variación del grado de hinchamiento frente a  $t^{1/2}/h$ , donde  $t$  representa el tiempo que la probeta ha permanecido sumergida y  $h$  es el espesor de cada probeta. El resto de sistemas muestra un comportamiento similar.



**Fig. 1. Grado de hinchamiento de la muestra epoxi/C30B (P1) frente  $t^{1/2}/h$  y predicción teórica correspondiente a los modelos de Fick y Langmuir**

La curva de hinchamiento de la Figura 1, al igual que la correspondiente al resto de los sistemas, muestra dos zonas claramente diferenciadas. En primer lugar se observa un comportamiento lineal, correspondiente aproximadamente con las dos primeras semanas del experimento, seguido de una curvatura que concluye en un comportamiento asintótico hasta la finalización del experimento. El valor de  $M_t$  correspondiente a dicha asíntota es el máximo grado de hinchamiento de cada probeta,  $M_\infty$ .

Los datos experimentales de hinchamiento se han ajustado a dos modelos frecuentemente utilizados para explicar la difusión de agua a través de polímeros, el modelo de Fick [3], que representa la absorción de agua utilizando el coeficiente de difusión,  $D_F$  y  $M_\infty$  como parámetros ajustables, y el modelo más elaborado de Langmuir [3] que recurre a cuatro parámetros ajustables para la modelización,  $D_L$ ,  $M_\infty$ , y además  $\gamma$  y  $\alpha$  que representan la probabilidad de que una molécula de agua pase de estar libre a quedar atrapada por el polímero, y la probabilidad de que una molécula atrapada por el polímero pase a estar libre, respectivamente. La Tabla 1 aporta los resultados de  $D$  obtenidos a partir de los dos modelos. Se puede observar que para ambos modelos, el valor de  $D$  disminuye en las muestras que contienen organoarcillas, C30B o I.30E, respecto a la muestra de epoxi pura.

**Tabla1. Coeficientes de difusión  $D_F$  y  $D_L$  obtenidos del ajuste de los datos experimentales de hinchamiento a los modelos de Fick y Langmuir**

Nanocompuesto	$D_F$ (mm <sup>2</sup> /s)·10 <sup>-7</sup>	$D_L$ (mm <sup>2</sup> /s)·10 <sup>-7</sup>
Epoxi	1.44	2.10
Epoxi/C30B	1.23	1.88
Epoxi/C30B/2SIL	1.18	1.82
Epoxi/C30B/8SIL	1.12	1.78
Epoxi/I.30E	1.34	1.82
Epoxi/I.30E/2SIL	1.33	2.00
Epoxi/I.30E/8SIL	1.30	2.07

La disminución de  $D$  representa una difusión del agua a través del material nanorreforzado más impedida, debido a la presencia de láminas de nanosilicato impermeables al agua que actúan como impedimento a su difusión. Además, el modelo de Langmuir, que reproduce mejor el comportamiento experimental, permite observar que el valor de  $D_L$  es más bajo en el nanocompuesto epoxi/I.30E, como cabría esperar en un nanocompuesto de estructura preferentemente exfoliada. La presencia de agente silano actúa de manera distinta en los dos tipos de nanocompuestos. Cuando el nanorrefuerzo es C30B la presencia de silano rebaja el valor de  $D$ , probablemente debido a que los grupos silano anclados a las láminas de silicato actúan como obstáculos extras dificultando la difusión del agua. Por el contrario, en el caso del nanorrefuerzo I.30E la presencia de silano aumenta el valor de  $D_L$  o deja inalterado el valor de  $D_F$  respecto al sistema epoxi/I.30E. La justificación de este hecho guarda relación con el cambio de estructura exfoliada a intercalada que experimenta el nanocompuesto en presencia de silano.

### 3.3 Caracterización térmica de los nanocompuestos

Todos los sistemas objeto de estudio han sido caracterizados por DSC para obtener los valores de  $T_g$ . La Tabla 2 detalla estos valores determinados a partir del segundo barrido por DSC para las probetas no envejecidas hidrotérmicamente, y a partir del primer y segundo barrido para las probetas sometidas a envejecimiento hidrotérmico.

**Tabla 2. Temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , obtenidas para los nanocompuestos**

Nanocompuesto	Muestras no envejecidas, $T_g$ (°C) 2° Barrido	Muestras envejecidas, $T_g$ (°C)		
		1° Barrido	2° Barrido	
Epoxi	159	70	134	163
Epoxi/C30B	154	68	130	156
Epoxi/C30B/2SIL	151	68	125	150
Epoxi/C30B/8SIL	151	69	125	152
Epoxi/I.30E	154	69	128	153
Epoxi/I.30E/2SIL	147	67	121	146
Epoxi/I.30E/8SIL	153	69	124	152

En los termogramas de las probetas no envejecidas se ha observado un único valor de  $T_g$ , el cual disminuye en presencia de organoarcilla y de agente silano respecto al obtenido para la epoxi pura. Esta disminución puede atribuirse al efecto plastificante

ejercido por los cationes alquil-amonio que actúan como modificadores de las arcillas y a un desequilibrio estequiométrico provocado por el diferente grado de intercalación del DGEBA en las galerías del silicato. En cuanto a las probetas envejecidas hidrotérmicamente, el primer barrido muestra la aparición de dos  $T_g$ s, una en el intervalo  $T \sim 65-70^\circ\text{C}$  y otra en el intervalo  $T \sim 120-135^\circ\text{C}$  dependiendo del sistema observado. La aparición de diferentes  $T_g$ s demuestra que las probetas sometidas a envejecimiento hidrotérmico presentan una estructura heterogénea en la que es posible identificar regiones con distinto contenido de agua. Así la  $T_g$  observada a menor temperatura se corresponde probablemente con la región periférica de las muestras que ha estado directamente en contacto con el agua. En regiones más internas, el contenido de agua es menor y consecuentemente el efecto plastificante disminuye, dando lugar a la segunda  $T_g$  correspondiente al intervalo  $T \sim 120-135^\circ\text{C}$ . A partir de  $135^\circ\text{C}$  los termogramas de los sistemas envejecidos hidrotérmicamente presentan un significativo abombamiento que está relacionado con el proceso endotérmico de evaporación del agua a lo largo del barrido en temperatura realizado. No obstante el trazado del abombamiento no es uniforme, habiéndose observado en el intervalo de temperaturas  $140^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ , cambios que podrían relacionarse con la existencia de una tercera  $T_g$  asociada a la existencia de entornos secos en las probetas a los que no ha llegado a acceder el agua. Al realizar el segundo barrido, como cabría esperar, solo se observa una  $T_g$  que coincide significativamente con los valores de  $T_g$  obtenidos a partir de los termogramas correspondientes a los sistemas no sometidos a envejecimiento hidrotérmico.

### 3. CONCLUSIONES

El estudio de envejecimiento hidrotérmico de nanocompuestos de matriz epoxi ha demostrado que la difusión del agua depende significativamente de la estructura del nanocompuesto. Los nanocompuestos de estructura exfoliada epoxi/I.30E muestran mayor resistencia al agua que los de estructura intercalada epoxi/C30B. Esta conclusión queda reafirmada al analizar los resultados obtenidos para los dos tipos de nanocompuestos modificados con agente silano. La caracterización térmica de los nanocompuestos envejecidos hidrotérmicamente muestra la presencia de heterogeneidades estructurales asociadas con entornos con distinto contenido de agua absorbida. Esta situación es independiente del tipo de nanorrefuerzo utilizado y de la estructura del nanocompuesto.

### REFERENCIAS

1. RAY, S.S. Y OKAMOTO, M. (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing *en Progress in Polymer Science*, 28, pp. 1539-1641.
2. DI GIANNI, A. (2008) Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix *en Applied Clay Science*, 42, pp. 116-124.
3. LIU, W. (2008) Water uptake of epoxy-clay nanocomposites: Experiments and model validation *en Composites Science and Technology*, 68, pp. 2066-2072.